ChinaXiv合作期刊

第 28 卷 第 5 期 2016年9月
腐蚀科学与防护技术
CORROSION SCIENCE AND PROTECTION TECHNOLOGY
Vol.28 No.5 Sep. 2016

二元合金在双氧化剂中的腐蚀动力学实例分析

吴祥锋 郭启强 沈 俊 牛 焱
中国科学院金属研究所 沈阳 110016

摘要: 提出了一种描述在双氧化剂 (X-Y) 中、且生成有外氧化膜 (AY_n) 的情况下,二元合金 (A-B) 的腐蚀模型,并利用该模型对Fe-Cr合金的腐蚀动力学实例进行了分析。表明该模型的预测可信,而氧化剂在合金中的实际扩散路径复杂且尚难预见是导致内氧化区厚度的理论计算值与实验测定值之间存在较大偏差的主要原因。

关键词: Fe-Cr合金 双氧化剂 动力学
中图分类号: TG172 **文献标识码:** A **文章编号:** 1002-6495(2016)05-0429-06

A Kinetic Analysis of Experimental Results of High Temperature Corrosion Behavior of Binary Alloys by Two Oxidants

WU Xiangfeng, GUO Qiqiang, SHEN Jun, NIU Yan

Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016, China

Abstracta: Model for describing the high temperature corrosion behavior of binary A-B alloys induced by two oxidants X-Y in the presence of an external scale of a compound AY_n. Then a kinetic analysis is made according to the proposed corrosion model for the experimental results of corrosion of several binary alloys in oxygen-sulfur containing gas mixture at 800 ℃. It shows that the prediction of the proposed model is receivable. However, the practical diffusion path of the two oxidants X-Y in the alloys is rather complex and thus hard to fully foresee, which therefore may result in certain deviations between the experimental values of the thicknesses of the internal oxidation zone and those obtained by calculation.

Key words: Fe-Cr alloy, two oxidant, kinetic analysis

1 前言

在高温环境中 (如燃气轮机,热交换器等) 服役的合金,往往遭遇多氧化剂 (如硫,氧,碳等) 气氛的侵蚀,合金的服役可靠性[1-4]会受到影响,因此,澄清合金在多氧化剂环境中的腐蚀行为对于合金设计和应用具有重要意义。迄今,有关二元合金在双氧化剂下腐蚀的研究多侧重在热力学分析[3,5,6],而对其动力学过程分析则少有报道[7,8]。Meijering[9]提出了一种固溶合金在双氧化剂下同时内氧化的数学处理方法;Gesmundo 等[7]提出了一种在双氧化剂中、且无外氧化膜情况下,二元合金的腐蚀模型;新近,Guo 等[10]又提出了一种新的模型,用于描述在双氧化剂中且生成外氧化膜情况下,二元合金的腐蚀动力学过程,讨论了合金成分、氧化剂的扩散系数以及外氧化膜的生长速率对内氧化区生长动力学的影响。但由于腐蚀膜结构受环境气氛影响很大,所以,改变环境气氛的组成,可能会形成不同于 Guo 等[10]提出的腐蚀模型。因此,为进一步丰富和发展在双氧化剂下且有外氧化膜存在时的二元合金腐蚀理论,本论文提出了另外一种模型,以试图解析在O-S双氧化剂中且生成外氧化膜情况下Fe-Cr系二元合金的腐蚀过程。随后设计了两种Fe-Cr合金,研究

定稿日期: 2016-01-04
基金项目: 国家自然科学基金项目 (50971129和51371183)资助
作者简介: 吴祥锋,男,1989年生,硕士
通讯作者: 吴祥锋,E-mail: wuxf90@126.com,研究方向为混合气氢高温氧化
DOI: 10.11903/1002.6495.2015.381

chinaXiv:202303.10531v1

ChinaXiv合作期刊

chinaXiv:202303.10531v1

它们在O-S混合气氛中的腐蚀行为，并以此验证所提模型的适用性。

2 模型

有关在双氧化剂中二元合金 (A-B) 腐蚀模型已有报道[7,10]，其中文献[7]中仅仅分析了无外氧化膜存在时的腐蚀模型，没有考虑生成外氧化膜时的情况，文献[10]中虽然讨论了有外氧化膜存在时的情况，但仅仅讨论了生成一种外氧化膜时的情况，并没有讨论因环境成分改变而可能形成另一种外氧化膜时的情况。基于此，本论文将提出另外一种不同于文献[10]中的腐蚀模型。

本论文中所提出的二元合金 (A-B) (其中 A 为惰性组元，B为活性组元) 在双氧化剂 (X-Y) (其中 X 为能与合金组元生成最稳定的氧化物的氧化剂，Y 为能与合金组元生成次稳定的氧化物的氧化剂) 中、且有外氧化膜存在时的腐蚀模型建立在如下基本假设条件下：(1) 体系中只形成 AX_m，AY_n，BX_v和 BY_μ等4种化合物，且它们不互溶，也不形成尖晶石类复合氧化物；(2) 四种化合物的稳定性顺序为：AX_m＞AY_n，BX_v＞BY_m；(3) 体系中 X_2和 Y_2的活度只能让AY_n，BX_v和BY_μ生成，不形成AX_m；其中 X_2是对应氧化剂X的双原子气体分子，Y_2是对应氧化剂 Y 的双原子气体分子；(4) 合金基体中B的含量低于发生由内氧化转化为外氧化所需的临界含量；(5) B的内氧化和外氧化膜AY_n的生长动力学都遵循扩散控制的抛物线规律[11]；(6) B内氧化物BX_v和BY_μ均匀混合；(7) 外氧化膜AY_n和内氧化混合区的分界面清晰平直。

此处不同于文献[10]中的假设主要有：因环境气氛不同，而生成的外氧化膜不同；因氧化剂扩散路径的不同，而生成的内氧化区的分布不同。

此外，关于浓度分布情况的假设有：(1) $x\leqslant\xi$时，与 N_B^0相比，$N(B)$=0；(2) $x<\xi$时，X和 Y的活度能维持 BX_v和 BY_μ共存；(3) $x\geqslant\xi$时，X和 Y的活度为0，$N(B)\to N_B^0$。(其中，x为从原始合金表面到合金内部的距离，x为内氧化前沿的厚度 (或内氧化膜/合金基体的界面)，N_B^0为合金基体中元素B的含量)。

关于外腐蚀膜和内氧化区界面处 (x=η) (η为形成外氧化膜AY_n所消耗的基体合金厚度)，界面条件的假设有：(1) 由于在 x=η处，外膜稳定存在，故可假设此界面处 Y_2的压力 $P_{Y_2(\text{int})}$ 与 A/AY_n的分解压 $P_{Y_2(A/AY_n)}$ 相等，则此界面处 Y在合金中的溶解度为 N_Y^s=N_Y^{so} (其中 N_Y^{so}是在 A/AY_n平衡分解压下 Y在合金中的溶解度)；(2) 此界面处 X_2的压力 $P_{X_2(\text{int})}$ 为 BX_v和 BY_m处于平衡状态时 X_2的压力，则此界面处 X在合金中的溶解度 N_X^s[9]为：$N_X^s=N_X^{so}\sqrt{\dfrac{P_{X_2(\text{int})}}{P_{X_2(A/AX_m)}}}$ (其中 $P_{X_2(A/AX_m)}$ 是 A/AX_m的平衡分解压，N_X^{so}是在压力 $P_{X_2(A/AX_m)}$ 下时X在合金中的溶解度)。

基于以上假设，在双氧化剂 (X-Y) 下、且有外氧化膜 AY_n存在时，二元合金 (A-B) 的另外一种腐蚀理论截面以及浓度曲线见图1，其中有相对应的外腐蚀膜 (zone I) 和内氧化区 (zone II) 的简化分布模型。

3 问题分析

3.1 热力学分析

为满足图1所示的情况，另外还必须要满足一些热力学条件[12]：

(1) 平衡常数：$J1/K1>J2/K2$，其中 $K1$，$K2$，$J1$ 和 $J2$ 分别是 AX_m，BX_v，AY_n和 BY_μ的平衡常数；(2) BX_v和 AX_m平衡时 B的量小于 BY_μ和 AY_n平衡时 B的量。

根据二元合金双氧化剂热力学相图分析[12]可知，随 B含量 $N(B)$ 的增加有3种腐蚀模型：

(1) 0＜$N(B)$＜x(E1) (合金与 BX_v和 AX_m混合物平衡时 B 的含量) 时：BX_v 和 BY_μ 不稳定[12]；(2) x(E1)＜$N(B)$＜x(E2)(合金与 AY_n和 BY_m混合物平衡时 B 的含量) 时：只形成 BX_v；(3) x(E2)＜$N(B)$＜1 时，BX_v，BY_μ或 BX_v和 BY_μ的混合层都可以形成。

本论文只考虑第三种情况，即 x(E2)＜$N(B)$＜1 时，在有外氧化膜 AY_n生成情况下，沿一定合金组成的 A-B-X-Y等温截面图如图2所示：

(1) 线 F1-F3，F3-ε2，ε2-ε1，ε1-E1 和水平轴包围区是合金和 BX_v混合区；(2) 线 F2-F3，F3-ε2 和ε2-E2 包围区是 BX_v和 BY_μ的混合区；(3) 线ε1-E1 的右边和

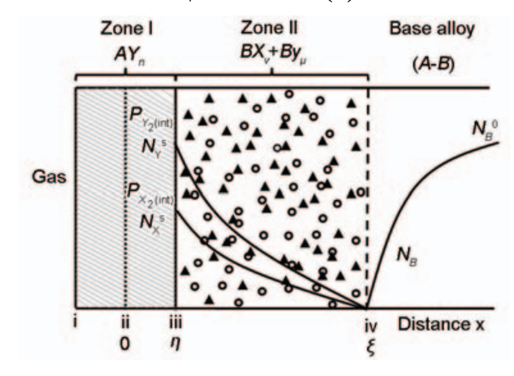


图1 腐蚀模型截面图

Fig.1 Schemetic view of a cross section of a corroded sample ((i) actual scale /gas interface; (ii) original alloy/gas interface; (iii) actual alloy/scale interface; (iv) internal oxidation front)

ChinaXiv合作期刊

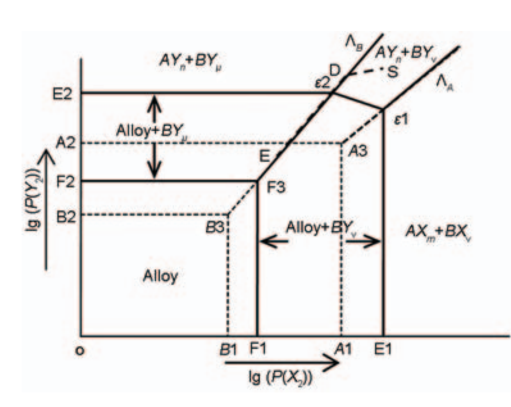


图 2 沿一定合金成分 (1＞NB＞x(E2)) 时四元系 A-B-X-Y等温相图

Fig.2 Section along planes of alloy composition of the isothermal phase diagram of quaternary A-B-X-Y system with 1＞NB＞x(E2) (The dashed lines S→D→E show a schematic shape of the corresponding diffusion path)

线Λ_A的下方区域是AX_m和BX_v的混合区；(4) 线ε2-E2 的上方和线Λ_B的下方是AY_n和BY_μ的混合区；(5) 线ΛA的下方，ΛB线和ε2-ε1 的上方是AY_n和BX_v的混合区。

其中，(A1-A3)/(A2-A3) 是A-X-Y三元体系相图对应的分界线，(B1-B3)/(B2-B3) 为B-X-Y三元体系相图对应的分界线，E1-ε1 为含 N_B^0=x(E1)的合金与AX_m和BX_v混合物平衡时的分界线，E2-ε2 为含 N_B^0=x(E1)的合金与AY_n和BY_m混合物平衡时的分界线，ε1-ε2 为合金与AY_n和BX_μ混合物平衡时的分界线，F1-F3 为给定合金成分的合金与BX_v平衡时的分界线，F2-F3 为给定合金成分的合金与BY_m平衡时的分界线，Λ_A为AX_m与AY_n平衡时的分界线，Λ_B为BX_v与BY_μ平衡时的分界线。

假设合金所处环境气氛为点 S (AY_n和BX_v混合区，其中AY_n为外氧化膜，BX_v是在外氧化膜下面的内氧化区)，随着腐蚀的进行，气体扩散路径为 S→D→E，这样得到的腐蚀模型可以为上面所建立的腐蚀模型理论 (如图 1) 提供较好的理论支持。

3.2 动力学分析

假设外氧化膜AY_n的生长遵循抛物线规律[11,13]，则：

$$\Phi^2 = k_y t \tag{1}$$

$$\eta^2 = k_c t \tag{2}$$

其中，Φ是外氧化膜的厚度，η是形成外氧化膜 AY_n所消耗的基体合金厚度，t是时间，k_y和 k_c是相应的抛物线速率常数。

假设内氧化前沿的移动也遵循抛物线规律，则在 x=ξ时：

$$\xi^2 = 4\gamma_1^2 D_X t \tag{3}$$

或

$$\xi^2 = 4\gamma_2^2 D_Y t \tag{4}$$

其中，$\gamma_2=\gamma_1(D_X/D_Y)^{1/2}$，$D_X$和 D_Y分别是 X和 Y在合金中的扩散系数，γ_1和γ_2分别是对应的动力学常数。

基于以上假设，在 x=η和 x=ξ之间，X和 Y在合金中的浓度分布可以由菲克第二定律求得，由边界条件：(1) x=η，$t^3\geqslant 0$时，N_X=N_X^s；(2) x＞η，t=0时，N_X=0；(3) x=ξ，t＞0时，N_X=0；(4) x=η，$t^3\geqslant 0$时，N_Y=N_Y^s；(5) x＞η，t=0时，N_Y=0；(6) x=ξ，t＞0时，N_Y=0，可得：

$$N_X = N_X^s - N_X^s \frac{\mathrm{erf}(u_1) - \mathrm{erf}\left(\dfrac{x}{2\sqrt{D_X t}}\right)}{\mathrm{erf}(u_1) - \mathrm{erf}(\gamma_1)}, (\eta \leqslant x \leqslant \xi) \tag{5}$$

其中，$u_1 = \dfrac{1}{2}\sqrt{\dfrac{k_c}{D_X}}$，$N_X^s$是 x=η时 X在合金中的溶解度。

$$N_Y = N_Y^s - N_Y^s \frac{\mathrm{erf}(u_2) - \mathrm{erf}\left(\dfrac{x}{2\sqrt{D_Y t}}\right)}{\mathrm{erf}(u_2) - \mathrm{erf}(\gamma_2)}, (\eta \leqslant x \leqslant \xi) \tag{6}$$

其中，$u_2 = \dfrac{1}{2}\sqrt{\dfrac{k_c}{D_Y}}$，$N_Y^s$是 x=η时 Y在合金中的溶解度。则 X和 Y在 x=ξ−ε时的扩散通量 $JX(\xi-\varepsilon)$和 $J_S(\xi-\varepsilon)$ (其中ε是微小变量[14]) 为：

$$J_X(\xi-\varepsilon) = \frac{C^0 N_X^s \sqrt{\dfrac{D_X}{t}}}{\sqrt{\pi}\exp(\gamma_1^{\ 2})[\mathrm{erf}(\gamma_1) - \mathrm{erf}(u_1)]} \tag{7}$$

$$J_Y(\xi-\varepsilon) = \frac{C^0 N_Y^s \sqrt{\dfrac{D_Y}{t}}}{\sqrt{\pi}\exp(\gamma_2^{\ 2})[\mathrm{erf}(\gamma_2) - \mathrm{erf}(u_2)]} \tag{8}$$

其中，C^0是二元合金 (A-B) 中 A+B的总浓度 (mol/cm³)。

与 Wagner 处理内氧化情况一致[14]，与合金基体中 B 的含量 N_B^0相比，内氧化区中 B的含量忽略不计，则在 x＞ξ时 B的浓度曲线可由菲克第二定律求得，边界条件为：(1) x=ξ，t＞0时，$N_B=0$；(2) x=∞，$t\geqslant 0$时，$N_B = N_B^0$，则，

$$N_B = N_B^0 \frac{\left[\mathrm{erf}\left(\dfrac{x}{\sqrt{4D_B t}}\right) - \mathrm{erf}(h)\right]}{\mathrm{erfc}(h)} (x \geqslant \xi) \tag{9}$$

其中，$h = \gamma_1\sqrt{\dfrac{D_X}{D_B}}$。由此可得当 x=ξ+ε时，B的扩散通量，$J_B(\xi+\varepsilon)$，为：

chinaXiv:202303.10531v1

ChinaXiv合作期刊

chinaXiv:202303.10531v1

$$J_B(\xi+\varepsilon)=\frac{C^0 N_B^0\sqrt{\frac{D_B}{t}}}{\sqrt{\pi}\exp(h^2)\mathrm{erfc}(h)} \tag{10}$$

由于在 $x=\xi$处，BX_v和 BY_m会同时形成，则 X, Y 和 B之间的扩散通量需满足如下条件：

$$J_B(\xi+\varepsilon)=\frac{1}{v}J_X(\xi-\varepsilon)+\frac{1}{\mu}J_Y(\xi-\varepsilon) \tag{11}$$

将公式 (10)，(11) 和 (13) 代入公式 (14) 中可得：

$$N_B^0=\frac{1}{\nu}\frac{F(h)}{G(\gamma_1)}\frac{N_X^s\mathrm{erf}(\gamma_1)}{\mathrm{erf}(\gamma_1)-\mathrm{erf}(u_1)}+\frac{1}{\mu}\frac{F(h)}{G(\gamma_2)}\frac{N_Y^s\mathrm{erf}(\gamma_2)}{\mathrm{erf}(\gamma_2)-\mathrm{erf}(u_2)} \tag{12}$$

其中辅助函数 $F(r)$ 和 $G(r)$ 分别为 $F(r)=\pi^{1/2}r\exp(r^2)\mathrm{erfc}(r)$和 $G(r)=\pi^{1/2}r\exp(r^2)\mathrm{erf}(r)$。

4 实例论证

4.1 实验方法

实验所用合金为含 99.9%Fe 和 99%Cr (质量分数) 的 Fe-Cr 合金 (分别记作 Fe-9Cr，Fe-12Cr)。合金由纯度为99.9%Fe 和 99%Cr 在纯 Ar 气保护下经真空感应熔炼，制成直径为5 cm，高为10 cm的铸锭。合金铸锭在960 ℃，1×10^5 Pa Ar 中退火36 h，以消除残余应力。合金的名义成分及经ICP光谱分析测得的真实成分分别为 9.00% 和 11.77% (质量分数)；9.60%和12.56% (原子分数)。将热处理后的合金锭经线切割制成尺寸为10 mm×8 mm×1.5 mm、表面积约2 cm^2的片状试样。为便于悬挂，在样品一边钻孔。表面磨至2000#砂纸，依次用丙酮、酒精超声清洗后干燥待用。

实验气氛定为S1和S2，温度为800 ℃，详见表1。实验前，样品由石英丝、最终由Pt丝悬挂于可密闭的、装有多孔的Pt催化剂的石英管内，并调节样品与催化剂的距离，使其不要超过1 cm。然后从石英管上、下分别通保护气 N_2和反应气 (H_2—CO_2—H_2S) 达30 min，然后加热炉膛，待达到反应温度，将炉膛保温区升至样品高度。氧化-硫化增重由Setaram B-92 记录。实验后样品用 X 射线衍射 (XRD，Panalytical X'pert PRO) 扫描电镜 (SEM，FEI INSPECTF50)，能谱 (EDX，OXFORD X-MAX) 分析观察氧化膜相组成和显微结构。

4.2 实验结果与讨论

实验的主要目的是验证上面所建腐蚀模型理论的可行性，因此，这里主要讨论实验得到的腐蚀截面的相应结果 (见图3和4)。图3是 Fe-9Cr 合金在 S1 混合气中腐蚀12 h后的腐蚀截面图，图4是Fe-12Cr 合金在S2混合气中腐蚀7 h后的腐蚀截面图。其腐蚀截面主要由分层的外腐蚀膜和混合物中间层构成。中间层/合金界面处主要出现两种情况：一种主要是一层连续Cr的氧化物和Cr的硫化物的混合薄层，另外一些局部区域出现少量呈岛状的内氧化物。经 EDX 和 XRD 分析知，外膜主要是 FeS，中间层主要是FeS、Fe-Cr-O和Cr-O的混合层，局部出现的内氧化区为Cr-S和Cr-O混合物。

由此可见，实际实验腐蚀膜结构与理论腐蚀模型有一定差距，主要体现在：实际实验中出现混合中间层；腐蚀区/基体合金前沿处仅发生局部内氧化。为简化问题，本文仅对出现内氧化区的情况，就腐蚀动力学问题 (主要针对内氧化区的厚度) 进行分析。模型中所用符号 A, B, X, Y 分别对应实验中Fe，Cr，O，S。经Matlab编程计算得，Fe-9Cr在S1下所得中间层厚度为η=27.75 μm，内氧化层厚度为11.1 μm；Fe-12Cr 在 S2 下所得中间层厚度为 η=

表1 800 ℃，初始实验气氛的组成及平衡时的氧分压和硫分压

Table 1 Initial experimental compositions (volume fraction) and the equilibrium partial pressures of $P(O_2)$ and $P(S_2)$ at 800 ℃

Sample	CO_2 %	H_2S %	H_2 %	$P(O_2)$ 10^5 Pa	$P(S_2)$ 10^5 Pa	t h
S1	60	0.307	Balance	1.2×10^{-18}	9.2×10^{-8}	12
S2	29	0.3	Balance	1.2×10^{-19}	9.2×10^{-9}	7

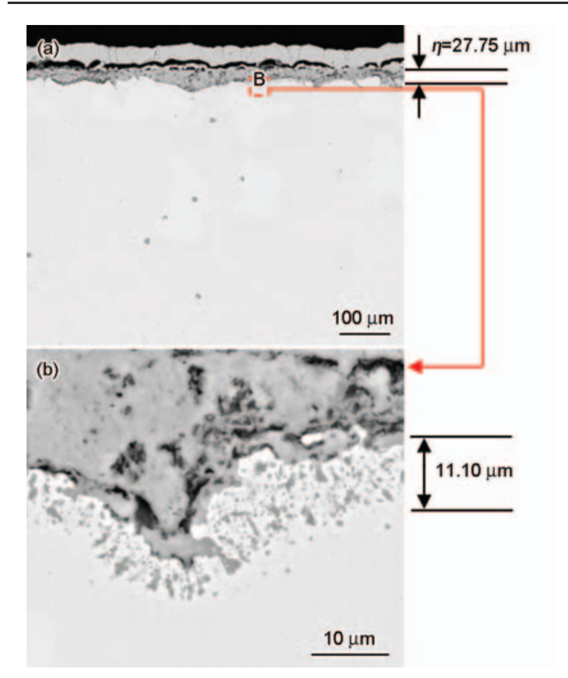


图3 Fe-9Cr合金在S1混合气中腐蚀12 h的腐蚀截面图

Fig.3 Cross section (SEM/BEI) of Fe-9Cr corroded in S1 gas mixture at 800 ℃ for 12 h: (a) general review; (b) enlarged view of region B in Fig.3a

ChinaXiv合作期刊

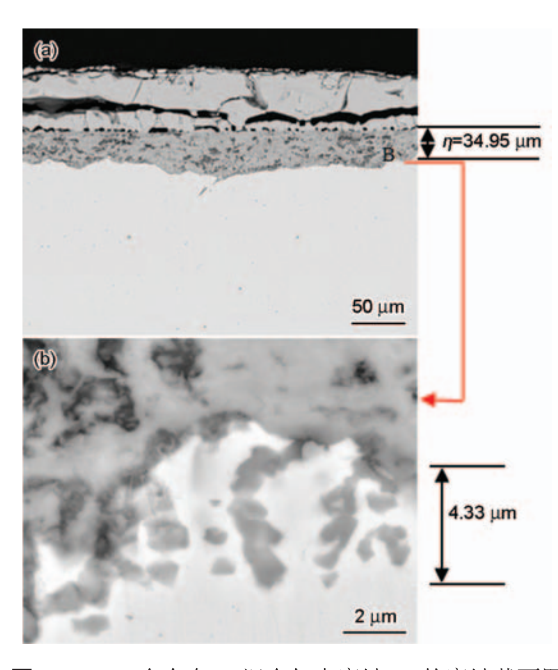


图4 Fe-12Cr合金在S2混合气中腐蚀7 h的腐蚀截面图

Fig.4 Cross section (SEM/BEI) of Fe-12Cr corroded in S2 gas mixture at 800 ℃ for 7 h: (a) general review; (b) enlarged view of region B in Fig.4a

34.95 μm，内氧化层厚度为4.33 μm。

首先，讨论Fe-9Cr在S1混合气下，实际内氧化厚度与理论计算内氧化厚度的情况：

在Fe/FeO平衡氧分压下，O在α-Fe中的溶解度，N_O^{so}[15]为：

$$N_O^{so} = 1.5\exp(-128.33\text{kJ/mol}/RT) \quad (13)$$

在Fe/FeS平衡硫分压下，S在α-Fe中的溶解度，N_S^{so}[16]为：

$$N_S^{so} = 7.85\times10^3\exp(-120.92\text{kJ/mol}/RT) \quad (14)$$

(注：这里N_O^{so}是原子分数，N_S^{so}是质量分数，具体计算时应统一使用原子分数进行计算。)

O，Cr和S在α-Fe中的扩散系数[16-18]分别为：

$$D_O = 1.79x10^{-3}\exp(-85.7\text{kJ/mol}/RT)\text{cm}^2/\text{s} \quad (15)$$

$$D_{Cr} = 8.52\exp(-250.6\text{kJ/mol}/RT)\text{cm}^2/\text{s} \quad (16)$$

$$D_S = 1.68\exp(-204.60\text{kJ/mol}/RT)\text{cm}^2/\text{s} \quad (17)$$

根据模型可知，由于外腐蚀膜和内氧化区界面处 (x=η) 存在局部平衡，所以假设界面处的硫压 $P_{S_2(\text{int})}$ 等于Fe/FeS的平衡硫分压 $P_{S_2(\text{Fe/FeS})}$，即

$$P_{S_2(\text{int})} = P_{S_2(\text{Fe/FeS})} = 7.3\times10^{-10}\text{ atm} \quad (18)$$

对应的S的溶解度为

$$N_S^s = N_S^{so} = 1.78\times10^{-4} \quad (19)$$

其中，$P_{S_2(\text{int})}$ 为外腐蚀膜/内氧化区界面处 (x=η) 的硫压，N_S^s是 $P_{S_2(\text{int})}$ 下S在α-Fe中的溶解度，$P_{S_2(\text{Fe/FeS})}$ 是800 ℃时Fe/FeS的分解压，N_S^{so}是 $P_{S_2(\text{Fe/FeS})}$ 下S在α-Fe中的溶解度。

由于在x=η+ε时，Cr_2O_3和CrS处于平衡状态：

$$Cr_2O_3 + S_2 \rightarrow 2CrS + 3/2O_2 \quad (20)$$

则800 ℃时，

$$K = P_{O_2(\text{int})}^{\frac{3}{2}}/P_{S_2(\text{int})} = 7.146\times10^{-30} \quad (21)$$

将公式(18)代入公式(21)得到外腐蚀膜/内氧化区界面处 (x=h) 的氧压：

$$P_{O_2(\text{int})} = 3.01\times10^{-26}\text{ atm} \quad (22)$$

相应的溶解度为[19]：

$$N_O^s = N_O^{so}\sqrt{P_{O_2(\text{int})}/P_{O_2(\text{Fe/FeO})}} = 4.3\times10^{-10} \quad (23)$$

将实验数据η=27.75 μm代入公式(2)可得：

$$k_c = 1.8\times10^{-10}\text{cm}^2/\text{s} \quad (24)$$

则可求得 $u_1 = 1/2\sqrt{k_c/D_{Cr}}$，$u_2 = 1/2\sqrt{k_c/D_S}$

将u_1，u_2，D_o，D_{Cr}，N_S^s，N_O^s和N_{Cr}^0=0.096代入公式(12)，可得γ_1≈0.0231，将γ_1代入公式(3)，则此时理论计算的内氧化区厚度为5.25 μm，比实际实验内氧化区厚度值11.1 μm小。

同理，可计算得Fe-12Cr在S2下的腐蚀结果为：理论计算的内氧化区厚度为9.05 μm，比实际实验内氧化区厚度值4.33 μm较大。

导致上述理论计算内氧化区厚度值与实验内氧化区厚度值存在差异的主要原因有：第一，在x=η处的氧压并不与气氛中氧压相等，使氧的溶解度和活度发生改变造成的；第二，由于在实际过程中，O和S的实际扩散路径甚复杂且尚难预见，无法确定其扩散路径一定按照图2中的S→D→E进行。虽然存在一定偏差，但其理论计算的内氧化厚度与实际实验得到的内氧化厚度值基本在一个数量级，所以本模型的预测仍可信。

5 结论

提出了一种在双氧化剂 (X-Y) 下、有外氧化膜 (AY_n) 存在时，二元合金 (A-B) 的内氧化腐蚀理论模型，并就其可行性进行了实验验证。实际实验得到的腐蚀膜与理论腐蚀模型主要不同有：实际实验出现混合中间层；仅出现局部内氧化。经对出现内氧化区的情况进行动力学分析得，内氧化区厚度的理论计算值与实验测定值之间存在一定偏差，但其仍在同一个数量级。对于实际实验所得腐蚀膜结构与该论文中所建理论腐蚀膜结构不同的原因，主要是由于氧化剂在合金内扩散路径甚复杂且尚难预见导致的。

参考文献

[1] Stringer J, Wright I G. Current limitations of high-temperature al-

chinaXiv:202303.10531v1

ChinaXiv合作期刊

loys in partial applications [J]. Oxid. Met., 1995, 44(1/2): 265

[2] Wood G C, Stott F H. Directions for future-research in high-temperature corrosion [J]. Oxid. Met., 1995, 44(1/2): 375

[3] Birks N, Meier G H, Pettit F S. Introduction to High Temperature Oxidation of Metals [M]. 2nd Ed., New York: Cambridge University Press, 2006.

[4] Lancaster J F. Materials for the petrochemical industry [J]. Int. Met. Rev., 1978, 23(3): 101

[5] Chu W F, Rahmel A. The scaling of metals in oxygen- and sulfur-containing atmospheres [J]. Rev. High Temp. Mater., 1979, 4: 139

[6] Xu H, Hocking M G, Sidky P S. Sulfidation-oxidation behavior of alloy 800H in SO_2-O_2 and H_2-H_2S-CO-CO_2 atmospheres [J]. Oxd. Met., 1994, 41(1/2): 81

[7] Gesmundo F, Niu Y. The formation of two layers in the internal oxidation of binary alloys by two oxidants in the absence of external scales [J]. Oxid. Met., 1999, 51(1/2): 129

[8] Liu L L, Guo Q Q, Zeng C L, et al. Corrosion of binary Fe-Si alloys in reducing oxidizing and sulfidizing- oxidizing atmospheres at 700 ℃ [J]. Oxd. Met., 2014, 81: 477

[9] Meijering J L. Internal oxidation in alloys. In: Herman H, ed., Advances in Materials Research [M]. New York: Wiley/Interscience, 1971: 1

[10] Guo Q Q, Liu L L, Liu S, et al. Internal oxidation of binary A-B alloys by two oxidants: double internal oxidation of B in the presence of an external AX(m) scale [J]. Oxid. Met., 2015, 83(3/4): 203

[11] Wagner C. Theoretical analysis of the diffusion processes determining the oxidation rate of alloys [J]. J. Electrochem. Soc., 1952, 99(10): 369

[12] Wang S, Ni C S, Gesmundo F, et al. Isothermal phase diagrams of binary alloys and two oxidants [J]. Oxid. Met., 2010, 73(3/4): 419

[13] Gesmundo F, Viani F. Transition from internal to external oxidation for binary alloys in the presence of an outer scale [J]. Oxid. Met., 1986, 25(5/6): 269

[14] Wagner C. Reaktionstypen bei der oxydation von legierungen [J]. Zeitschrift fur Elekcrochem., 1959, 63(7): 772

[15] Frank W, Engell H J, Seeger A. Solubility and interstitial migration of oxygen in BCC iron [J]. Trans. Metall. Soc. Aime, 1968, 242(4): 749

[16] Ainslie N G, Seybolt A U. Diffusion and solubility of sulphur in iron and silicon-iron alloys [J]. J. Iron Steel Ins., 1960, 194: 341

[17] Takada J, Yamamoto S, Kikuchi S, et al. Internal oxidation of Fe-Al alloys in the alpha-phase regioin [J]. Oxid. Met., 1986, 25(1/2): 93

[18] Bowen A W, Leak G M. Diffusion in BCC iron base alloys [J]. Metall. Trans., 1970, 1(10): 2767

[19] GaskellD R. Introduction to the Thermodynamics of Materials [M]. 3nd Ed., Washington: Taylor & Francis, 1995

chinaXiv:202303.10531v1

